

# Kohlendioxid in Wasser mit Alkalinität

GERHARD HOBIGER (1)

## Einleitung

Kohlendioxid, oder kurz  $\text{CO}_2$ , ist eine gasförmige Verbindung, der man im täglichen Leben oft begegnet. Das reicht von erfrischendem Sodawasser oder  $\text{CO}_2$ -Bädern im Wellnessbereich über die – leider oft – in den Medien zu lesenden Gärgasunfällen bis zum Verursacher für die derzeit stattfindende Klimaerwärmung. Überall spielt das Kohlendioxid eine Hauptrolle. Zum Verständnis, warum Kohlendioxid bei all diesen Vorgängen als einer der Hauptakteure in Aktion tritt, müssen die chemischen Gleichgewichte des Kohlendioxids betrachtet werden. Insgesamt sind es nur wenige Gleichgewichte, die berücksichtigt werden müssen, die jedoch voneinander abhängig sind.

Kohlendioxid kommt in der Atmosphäre zu 0,03 Vol. % frei vor. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen der Atmosphäre mit der Hydrosphäre findet man Kohlendioxid in Form von Kohlensäure und deren Salze auch im Wasser. Nahezu der gesamte Kohlenstoff der Erde ist in den großen carbonathaltigen Gebirgen der Erdkruste (z.B.: Dolomiten, Kalkalpen, ...) gebunden. Diese sind in früheren geologischen Zeiten aus Schalen- und Krustentieren entstanden. Das erklärt auch die große Bedeutung der Carbonate in der Geologie der Erde. Die hauptsächlich vorkommenden Erdalkalicarbonate besitzen die spezielle chemische Eigenschaft, dass sie sich durch den Kohlendioxidanteil der Atmosphäre und Wasser reversibel in Hydrogencarbonate verwandeln und somit in eine lösliche Form übergeführt werden können. Auf Grund dieser Eigenschaften der Erdalkalicarbonate wird die gesamte Hydrochemie des in Carbonatgesteinen vorkommenden Wassers durch das Zusammenspiel von Lösung und Ausfällung wesentlich beherrscht. Eine entscheidende Rolle spielen dabei die chemischen Gleichgewichte der Kohlensäure und deren Salze in Wasser mit dem Kohlendioxid der Atmosphäre. Ebenso sind die Gleichgewichte zwischen Kohlendioxid und Wasser in allen Oberflächengewässern der Erde von großer Bedeutung. Durch das theoretische Verständnis dieser chemischen Gleichgewichte können daher die Zusammenhänge zwischen

$\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft, Niederschlag, Verkarstung, Lösungsinhaltsstoffen im gespeicherten Wasser (Trinkwasserressourcen), Carbonathärte der Wässer sowie die Aufnahmefähigkeit des Kohlendioxids in den großen Ozeanen der Erde interpretiert bzw. abgeschätzt werden.

Neben den anorganischen Vorkommen spielt der Kohlenstoff die wichtigste Rolle in der organischen Materie. Ohne Kohlenstoff ist ein Leben im herkömmlichen Sinn unmöglich. In sämtlichen biochemischen Reaktionen sind Kohlenstoffverbindungen mitbeteiligt. Wird daher organische Materie oxidativ abgebaut, so entsteht neben anderen Endprodukten auch Kohlendioxid, das wieder über die Photosynthese zum Aufbau von organischen Molekülen in der Natur verwendet wird. Insgesamt existiert daher ein natürlicher biogener Kohlenstoffkreislauf, der organische Moleküle auf- bzw. abbaut. Dabei spielt das Kohlendioxid eine zentrale Rolle. Bei diesen chemischen Reaktionen wird neben dem Stoffumsatz immer auch Energie umgesetzt, was sowohl in der gesamten Biosphäre als auch in der Technik ausgenutzt wird. In der Technik nutzt man die dabei freiwerdende Energie, die bei der Verbrennung von organischen Verbindungen entsteht. Derzeit werden aber größtenteils nicht erneuerbare fossile Brennstoffe zur Energieerzeugung verwendet, was zu einem zusätzlichen Eintrag an Kohlendioxid in die Atmosphäre führt. Aufgrund des nun im Kreislauf befindlichen größeren Anteils an Kohlendioxid, kann in kurzer Zeit der Überschuss nicht mehr in den biogenen Stoffwechsel zurückgeführt werden, so dass sich Kohlendioxid in der Atmosphäre anreichert. Da Kohlendioxid ein Treibhausgas ist, wird diese Erhöhung des Kohlendioxidanteils der Luft als ein Mitverursacher für die globale Klimaerwärmung angesehen. Bedingt durch die chemische Wechselwirkung zwischen Hydrosphäre und Atmosphäre erfolgt dadurch auch eine Anreicherung von Kohlendioxid und somit auch Kohlensäure und deren Salze in der gesamten Hydrosphäre. Daher ist es auch von diesem Gesichtspunkt aus wichtig, die theoretischen Zusammenhänge zwischen der Konzentration des Kohlendioxids

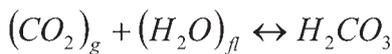
(1) Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, 1030 Wien. [gerhard.hobiger@geologie.ac.at](mailto:gerhard.hobiger@geologie.ac.at)

in der Atmosphäre und den Verbindungen der Kohlensäure in der Hydrosphäre zu kennen, um bessere Prognosen für die Auswirkungen der Klimaerwärmung und eventuelle Rückkopplungsmechanismen geben zu können. Diese allgemeinen Zusammenhänge haben große Bedeutung in der Umweltchemie und Umweltgeologie.

### Die Chemie von Kohlendioxid in Wasser und die Berechnung der chemischen Gleichgewichte

Löst sich Kohlendioxid in Wasser mit Alkalinität, bildet es die zweibasige Kohlensäure, die in zwei Stufen dissoziiert. Vom chemischen Gesichtspunkt aus gesehen sind folgende einfache chemische Gleichgewichte zu berücksichtigen und können mit einfachen mathematischen Modellen beschrieben werden.

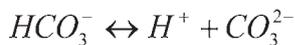
1. Lösung des Kohlendioxids in Wasser:



2. 1. Dissoziationsstufe:



3. 2. Dissoziationsstufe:



4. Eigendissoziation des Wassers:



Um diese Gleichgewichte zu berechnen, müssen folgende mathematischen Gleichungen berücksichtigt werden:

1. Henry'sche Gesetz:

$$[H_2CO_3] = K_H p_{CO_2}$$

2. 1. Dissoziationskonstante:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1$$

3. 2. Dissoziationskonstante:

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2$$

4. Alkalinität:

$$[Alk] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]$$

Daraus ergibt sich, dass das allgemeine System zwei Freiheitsgrade besitzt. In weiterer Folge ergeben sich zunächst 16 Systeme mit jeweils drei voneinander unabhängigen Variablen, wobei jeweils zwei bekannt sein müssen (zwei Freiheitsgrade), um die dritte zu berechnen. Aus diesen 16 Systemen folgen 48 mathematische Beziehungen, mit denen das gesamte chemische System beschrieben werden kann. Es ist daher möglich, mit nur zwei bekannten Variablen das gesamte Gleichgewichtssystem zwischen Kohlendioxid und Wasser mit Alkalinität exakt zu berechnen. Exakt bedeutet, dass von allen beteiligten chemischen Gleichgewichten sämtliche Bestimmungsgleichungen ohne Näherungen mitberücksichtigt werden.

### Wichtige 3D-Darstellungen

In der Hydrogeologie und auch in der Hydrochemie ist es oft wichtig, den Partialdruck des Kohlendioxids in einem Wasser zu kennen. Dieser lässt sich mit folgender Gleichung aus den leicht zu bestimmenden Parametern der Alkalinität und des pH-Wertes des zu untersuchenden Wassers berechnen:

$$p_{CO_2} = \frac{[H^+]^3 + [Alk][H^+]^2 - K_w[H^+]}{K_1 K_H [H^+] + 2K_1 K_2 K_H} = \frac{[H^+]( [H^+]^2 + [Alk][H^+] - K_w )}{K_1 K_H ([H^+] + 2K_2)}$$

Die zugehörige 3D-Fläche zeigt folgende Grafik (Abb. 1):

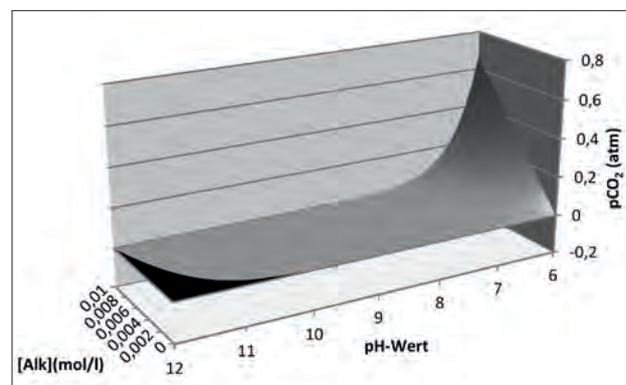


Abb. 1. Abhängigkeit des Partialdruckes des Kohlendioxids von der Alkalinität und des pH-Wertes.

Analog lässt sich auch die Hydrogencarbonatkonzentration aus der Alkalinität und dem pH-Wert eines Wassers berechnen:

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+]^2 + [H^+][Alk] - K_w}{[H^+] + 2K_2} = \frac{[H^+] + [Alk] - \frac{K_w}{[H^+]}}{1 + \frac{2K_2}{[H^+]}}$$

Abbildung 2 zeigt die entsprechende 3D-Fläche:

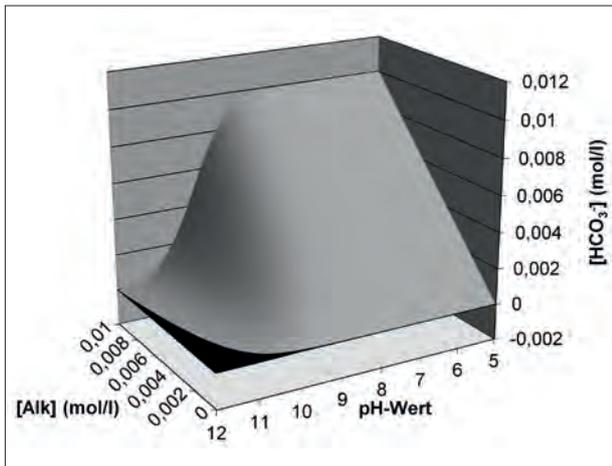


Abb. 2.  
Abhängigkeit der Hydrogencarbonatkonzentration vom pH-Wert und der Alkalinität.

Eine analoge Fläche lässt sich für die Carbonatkonzentration konstruieren (Abb. 3):

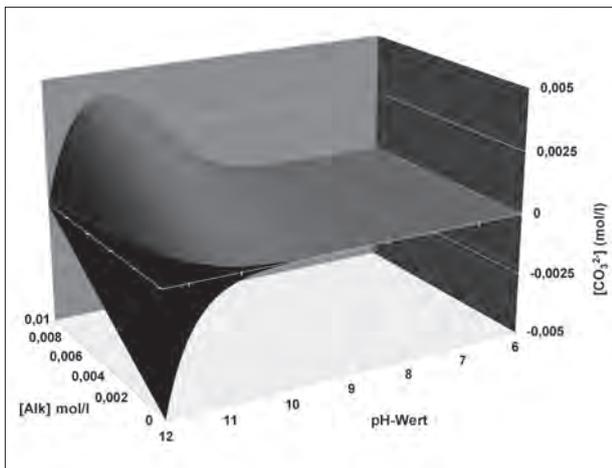


Abb. 3.  
Abhängigkeit der Carbonatkonzentration von der Alkalinität und dem pH-Wert.

Die entsprechende mathematische Gleichung lautet:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{[H^+]^2 K_2 + K_2 [Alk] [H^+] - K_2 K_w}{[H^+]^2 + 2[H^+] K_2}$$

Ebenso wichtig sind die mathematischen Beziehungen zwischen der Hydrogencarbonatkonzentration bzw. der Carbonatkonzentration vom Partialdruck des Kohlendioxids und dem pH-Wert des Wassers.

Es ergeben sich folgende 3D-Flächen (Abb. 4):

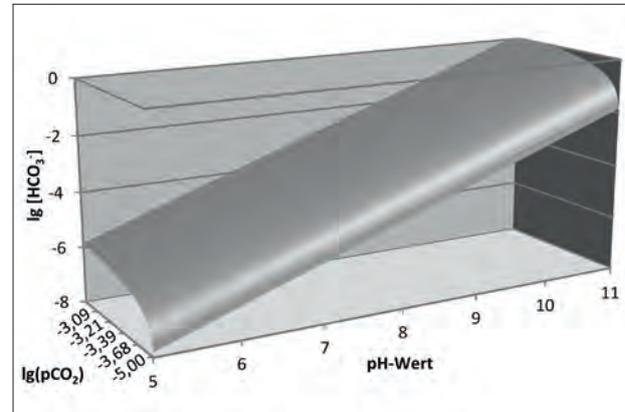


Abb. 4.  
Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration an Hydrogencarbonat vom Logarithmus des Partialdrucks von Kohlendioxid und des pH-Wertes.

Die mathematische Gleichung dazu lautet:

$$\lg[HCO_3^-] = \lg K_H + \lg K_1 + \lg p_{CO_2} + pH$$

Die entsprechende 3D-Fläche für die Carbonatkonzentration sieht wie folgt aus (Abb. 5):

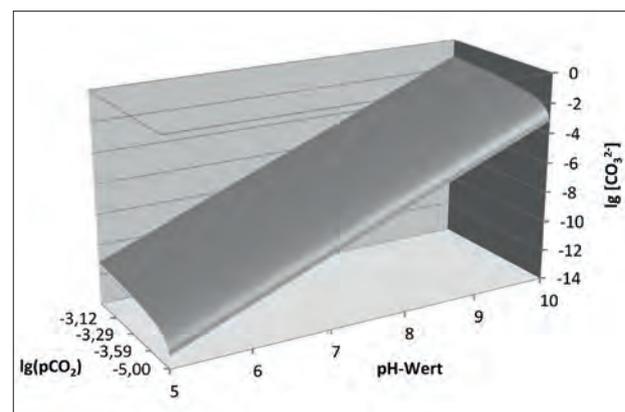


Abb. 5.  
Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration an Carbonat vom Logarithmus des Partialdrucks des Kohlendioxids und des pH-Wertes.

Die zugehörige mathematische Gleichung lautet:

$$\lg[CO_3^{2-}] = \lg K_H + \lg K_1 + \lg K_2 + \lg p_{CO_2} + 2pH$$

Da unter atmosphärischen Bedingungen der Partialdruck konstant ist, sind die Konzentrationen an Hydrogencarbonat und Carbonat direkt proportional dem pH-Wert. In der Grafik entspricht dies dem Schnitt bei einem bestimmten Partialdruck. Abbildung 6 zeigt dies für den Partialdruck des Kohlendioxids in der Atmosphäre:

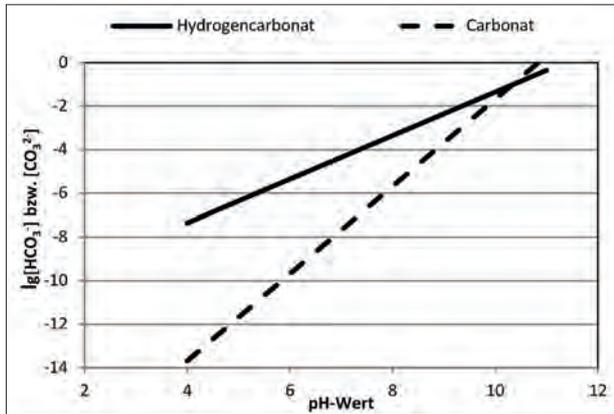


Abb. 6. Vergleich der Schnittlinien, der Abbildungen 4 und 5 bei dem derzeitigen Partialdruck des Kohlendioxids der Atmosphäre.

Diese Grafik findet sich in jedem Lehrbuch der Hydrochemie.

Interessant ist die mathematische Gleichung zur Berechnung des pH-Wertes aus der Alkalinität und der Carbonatkonzentration:

$$[H^+]_{0,2} = \frac{1}{2([CO_3^{2-}] - K_2)} \left( K_2([Alk] - 2[CO_3^{2-}]) \pm \sqrt{K_2^2(2[CO_3^{2-}] - [Alk])^2 - 4K_2K_w[CO_3^{2-}] + 4K_2^2K_w} \right)$$

Dies ist eine quadratische Gleichung mit zwei Lösungen, die als 3D-Grafiken darstellbar sind.

Die positive Wurzel ergibt tiefere pH-Werte als die negative Wurzel. Bei einer näheren Betrachtung zeigt sich, dass die positive Wurzel eine Hydrogencarbonatlösung (Abb. 7) und die negative Wurzel eine Carbonatlösung beschreibt (Abb. 8):

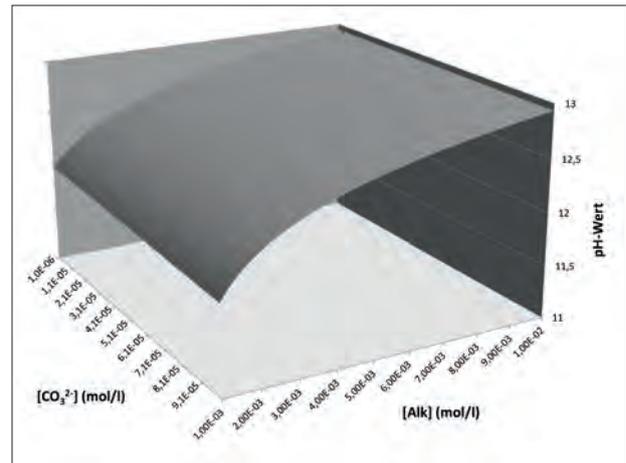
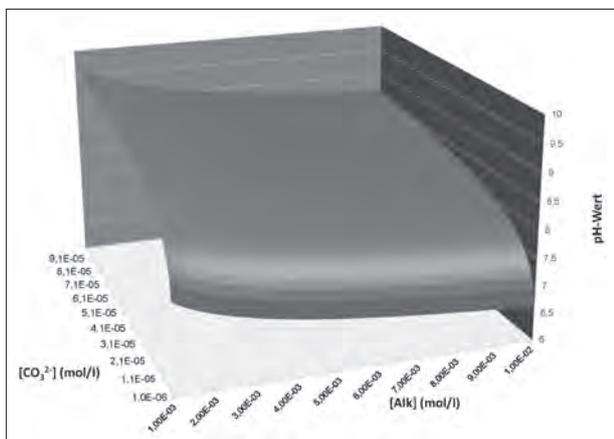


Abb. 8. Abhängigkeit des pH-Wertes von der Carbonatkonzentration und der Alkalinität (negative Wurzel).

### Zusammenfassung

Das chemische System Kohlendioxid in Wasser mit Alkalinität kann mit einfachen mathematischen Gleichungen vollständig beschrieben werden. Mit Hilfe der Kombinatorik und der Chemie ergeben sich zunächst 16 Gleichungssysteme mit jeweils drei unabhängigen Variablen. Daraus leiten sich 48 explizite Gleichungen mit zwei Freiheitsgraden ab. Zwei Freiheitsgrade bedeutet, dass bei Vorgabe von zwei voneinander unabhängigen Variablen das gesamte System berechnet und somit alle 48 Gleichungen als 3D-Flächen grafisch dargestellt werden können.

Sämtliche expliziten Gleichungen bilden zusammen ein in sich geschlossenes mathematisches System. Der maximale Grad der Gleichungen beträgt 3.

Das gesamte Abstract ist ein Auszug aus dem im Jahr 2015 im Springer Verlag erschienenen Buch „Kohlendioxid in Wasser mit Alkalinität – Berechnung und grafische Darstellung der chemischen Gleichgewichte“ (HOBIGER, 2015).

### Literatur

HOBIGER, G. (2015): Kohlendioxid in Wasser mit Alkalinität. Berechnung und grafische Darstellung der chemischen Gleichgewichte. – 142 S., Berlin–Heidelberg (Springer). DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-45466-4>

Abb. 7. Abhängigkeit des pH-Wertes von der Carbonatkonzentration und der Alkalinität (positive Wurzel).